

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-017902

(43)Date of publication of application : 20.01.1995

(51)Int.Cl.

C07C 63/26

C07C 51/43

C07C 51/487

(21)Application number : 05-163385

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
TOYOBO CO LTD
MIZUSHIMA AROMA KK

(22)Date of filing : 01.07.1993

(72)Inventor : OGOSHI FUMIO

(54) METHOD FOR TREATING MOTHER LIQUID SEPARATED FROM HIGH-PURITY TEREPHTHALIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for treating in which the concentration of organic acids in a separated mother liquid obtained in crystallizing high-purity terephthalic acid and separating the resultant crystal is remarkably reduced.

CONSTITUTION: High-purity terephthalic acid is crystallized and the resultant crystal is then separated from a mother liquid. An alkali is subsequently added to the separated mother liquid to completely dissolve organic acid components deposited in the mother liquid such as terephthalic acid, p-toluic acid and benzoic acid. Thereby, a uniform solution is obtained and an acid is then added to the solution to precipitate the terephthalic acid by the precipitation with the acid. The p-toluic acid and benzoic acid are partially precipitated at the same time to separate the formed precipitate. The concentration of the organic acids in the mother liquid is lowered to reduce the load on the waste water treatment. The separated precipitates are charged into a liquid-phase oxidation system to improve the yield of the terephthalic acid. In carrying out the treatment, the terephthalic acid is preadded to the mother liquor to increase the amounts of the recovered p-toluic acid and benzoic acid. This method is advantageously used for treating the high-purity terephthalic acid obtained by purifying crude terephthalic acid according to the contact treatment or hydrogenation reducing treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-17902

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 7 C 63/26
51/43
51/487

識別記号

庁内整理番号
E 9356-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平5-163385

(22) 出願日 平成5年(1993)7月1日

(71) 出願人 000004466
三菱瓦斯化学株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 000003160
東洋紡績株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) 出願人 592162324
水島アロマ株式会社
岡山県倉敷市水島中通2丁目3番地-1

(72) 発明者 大越 二三夫
岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三
菱瓦斯化学株式会社水島工場内

(54) 【発明の名称】 高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

(57) 【要約】

【構成】高純度テレフタル酸を晶析させる際に得られる分離母液にアルカリを加えて有機酸成分を完全に溶解させた後、酸を添加して該母液中の有機酸成分を沈殿分離する。

【効果】分離母液中のテレフタル酸、パラトイル酸および安息香酸の濃度が著しく低下する。これによりテレフタル酸製造装置から排出液中の有機酸濃度が低下し、活性汚泥装置の負荷が著しく低下すると共に、分離された沈殿物を液相酸化系に投入することによりテレフタル酸の収率が向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離した分離母液に、アルカリを加えて有機酸成分を完全に溶解させた後、酸を添加して該母液中の有機酸成分を沈殿分離することを特徴とする高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

【請求項2】高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離した分離母液に、テレフタル酸を加えた後にアルカリを加える請求項1の高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

【請求項3】高純度テレフタル酸が、粗テレフタル酸を接触処理又は水素化還元処理により精製して得られたものである請求項1または請求項2の高純度テレフタル酸分離母液の処理方法

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はテレフタル酸の製造法に関し、詳しくは高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離する際に得られる分離母液の処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】テレフタル酸はパラキシレンなどのp-ジアルキルベンゼン類を酸化して製造され、通常は酢酸を溶媒として、コバルト、マンガン等の重金属触媒、またはこれに臭素化合物、或いはアセトアルデヒドのような促進剤を加えた触媒が用いられる。液相酸化によって得られる粗テレフタル酸は、通常4-カルボキシベンズアルデヒド(4CBA)、パラトルイル酸および安息香酸などの不純物を多量に含んでおり、このままグリコールと反応させてポリエステルとするには適さない。

【0003】このように不純物を含む粗テレフタル酸から高純度テレフタル酸を製造する方法としては、粗テレフタル酸の水溶媒スラリーを加熱・溶解して接触処理する方法(特公昭49-33189号等)、水素化還元処理を行う方法(特公昭41-16860号、特公昭51-32618号、特公昭51-38698号等)等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】粗テレフタル酸は上記の如き方法で処理された後、冷却することにより晶析した高純度テレフタル酸結晶と母液に分離される。この分離母液は一部再循環で使用されることはあるが、大部分は系外へ排出される。接触処理又は水素化還元処理により粗テレフタル酸を精製した場合には4CBAが安息香酸又はパラトルイル酸となるので、この母液中には残余のテレフタル酸と、パラトルイル酸、安息香酸などの有機物が溶解或いは一部微細な結晶として含まれている。*

(有機物名)	(濃度)	(60℃での溶解度)
テレフタル酸	200~3000ppm	50ppm
パラトルイル酸	100~1000ppm	1000ppm
安息香酸	50~1000ppm	1.16%

*【0005】排出された母液は普通、活性汚泥処理した後に公有水域へ廃出される。この活性汚泥装置へ送られる母液中に溶解或いは一部微細な結晶として含まれている有機物は比較的低い濃度であるが、高純度テレフタル酸製造装置は通常数万から数十万トン/年の生産規模であるため、有機物総量は相当大きくなる。そのため活性汚泥装置に対する設備投資費用および運転費用がかさむことになり、高純度テレフタル酸製造上、この分離母液の処理法の改善が強く望まれている。本発明の目的は、

10 テレフタル酸精製プロセスにおいて排出される分離母液中の有機物総量を減少し、活性汚泥装置への負荷を低下させる方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者は上記の如き課題を有するテレフタル酸を製造する際に得られる分離母液の処理方法について鋭意検討した結果、高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離する際に得られる分離母液をアルカリ性としてこの分離母液中の有機酸成分を完全に溶解させた後、酸性とし、濾過などの適当な方法で結晶を分離・除去することにより、該分離母液中の有機酸成分を著しく低下させることができることを見出し、本発明に到達した。

【0007】即ち本発明は、高純度テレフタル酸を晶析させ結晶を分離した分離母液に、アルカリを加えて有機酸成分を完全に溶解させた後、酸を添加して該母液中の有機酸成分を沈殿分離することを特徴とする高純度テレフタル酸分離母液の処理方法である。

【0008】本発明において該分離母液に予めテレフタル酸を加えた後にアルカリを加えるようにすれば、トルイル酸などの有機酸成分の沈殿量が更に増大して、テレフタル酸精製プロセスにおいて排出される分離母液中の有機物が減少する。また前述の如く接触処理又は水素化還元処理により粗テレフタル酸を精製した場合には4CBAが安息香酸又はパラトルイル酸となるので、本発明の方法は粗テレフタル酸を接触処理又は水素化還元処理により精製して得られた高純度テレフタル酸を処理する場合に有利に用いられる。以下本発明を詳細に説明する。

【0009】高純度テレフタル酸製造装置から排出される分離母液中の有機物成分は、粗テレフタル酸中の不純物組成、接触処理や水素化還元処理の条件、反応後の晶析条件および結晶分離温度などによって異なるが、その概略値は次の通りである。また各々の成分の60℃における溶解度を右欄に示す。

【0010】

【表1】 分離母液中の有機物組成

(有機物名)	(濃度)	(60℃での溶解度)
テレフタル酸	200~3000ppm	50ppm
パラトルイル酸	100~1000ppm	1000ppm
安息香酸	50~1000ppm	1.16%

【0011】表1における右欄の溶解度から分かるように、テレフタル酸の60℃における水に対する溶解度は非常に小さい。従って分離母液を60℃まで冷却すればテレフタル酸の大部分は結晶となって析出するのでテレフタル酸は濾過などの方法で除くことによりができるが、残りのパラトルイル酸と安息香酸は溶解度が60℃でも十分に高いので分離母液を60℃まで冷却しても除けないことが分かる。

【0012】本発明において使用される高純度テレフタル酸分離母液はp-ジアルキルベンゼン類を液相酸化して得られた粗テレフタル酸を精製する際に得られるものである。粗テレフタル酸の原料となるp-ジアルキルベンゼン類としては通常パラキシレンが使用されるが、置換基はメチル基に限定する必要はなく、エチル、プロピル、i-プロピル基でも良く、或は、アルデヒド、アセチル基の如くカルボキシル基に酸化されるものであれば良い。また置換基の一つがカルボキシル基であってもよい。

【0013】液相酸化は、酢酸あるいは水を含む酢酸を溶媒としてコバルトおよびマンガン等の重金属及び臭素化合物を存在させ、温度150～240℃、圧力10～30気圧で空気により行う方法が用いられる。またコバルト触媒存在下、温度100～150℃、圧力5～20気圧で酸素により酸化反応を行う方法も用いられ、アセトアルデヒドやメチルエチルケトン等の促進剤も用いられる。

【0014】高純度テレフタル酸はこのような液相酸化により得られた粗テレフタル酸を精製・晶析することにより得られる。本発明は接触処理又は水素化還元処理法により精製した高純度テレフタル酸を晶析して結晶を分離する際に得られる分離母液の処理する場合に有利に用いられ、上記の如くこの分離母液には多くの有機酸成分が含まれている。

【0015】本発明において該分離母液に加えられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ソーダ、アンモニア等が用いられる。アルカリ添加量は該分離母液に含まれる有機酸量により異なり、該分離母液中の有機酸を全て完全に溶解させるために、該分離母液中の有機酸総量の化学当量より多いアルカリ添加量とする必要がある。但し過剰のアルカリ添加は次の酸析工程での酸添加量が増加することになるので、過剰アルカリ量はできるだけ小さい方が好ましい。

【0016】アルカリ添加により該分離母液中に析出していた有機酸は溶けて均一溶液となり、これに酸を添加すると、テレフタル酸が酸析によって沈殿する際に、パラトルイル酸や安息香酸の一部も沈殿する（共沈現象）。この酸析には塩酸や硫酸などのいわゆる強酸が用いられる。酸添加量は母液中に含まれている有機酸の化学当量および過剰に添加したアルカリの化学当量の合

計量に相当する量とすべきであるが、実際の操作ではpHが2.5以下となるように添加すれば良い。

【0017】アルカリを添加する際に、あらかじめ分離母液にテレフタル酸を少量添加しておくこと共沈効果は大きくなり、分離母液から回収されるパラトルイル酸や安息香酸が増大する。添加するテレフタル酸は高純度である必要は全く無く、実質的にテレフタル酸を含んでおれば良い。不純物を多く含んだテレフタル酸を使っても本発明の効果に悪影響は生じない。湿分を含んだテレフタル酸のケーキでも良いし、水中や含水酢酸中に懸濁したテレフタル酸スラリーであっても良く、また既にアルカリに溶解、或いは一部溶解した状態のテレフタル酸であっても良い。このように実質的にテレフタル酸を含んだ物質は、商業的な規模での高純度テレフタル酸を生産しているプロセスに多少なりとも存在しているケースが多く、例えば液相酸化工程での洗浄作業で排出されるテレフタル酸を含んだ廃液、精製工程での洗浄廃液、或いは精製工程での運転直後などの極めて限定された状況で生産される不純物を多く含んだテレフタル酸等を利用することができる。

【0018】この酸析は低温で処理する程その効果が大きく、酸の添加および沈殿分離温度は90℃以下、好ましくは60℃以下である。また添加するテレフタル酸の量は分離母液中に予め含まれているテレフタル酸の濃度によって変わって来るが、テレフタル酸添加後の分離母液中の濃度が0.1%以上になることが好ましい。テレフタル酸の添加量がこの水準より多くなることは共沈効果が増大する結果になるのでかまわないが、当然、使用するテレフタル酸が多くなる。また実施例から分かるように、母液中のテレフタル酸濃度と共沈効果の関係は直線的でなく、テレフタル酸濃度が0.4%以上になっても共沈効果はあまり増大しない。従って分離母液中のテレフタル酸濃度を0.4%以上とすることは経済的観点から有利とはならない。

【0019】本発明の方法により高純度テレフタル酸を晶析させ、結晶を分離する際に得られる分離母液にアルカリを加えた後に酸析することによって、該分離母液中のパラトルイル酸および安息香酸などの有機酸成分が沈殿するので、沈殿した有機物を濾過などの方法で除けば、排出母液中の有機物量を大幅に減少させることができる。濾過などの方法で得られた沈殿物は液相酸化装置に戻すことにより、該沈殿物中のテレフタル酸が回収されると共に、パラトルイル酸などは酸化されてテレフタル酸となるので、テレフタル酸の収率が向上する。

【0020】

【実施例】次に実施例により本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。なお各実施例の各表において用いる記号は

次の通りである。

TA: テレフタル酸、pTOL: パラトルイル酸、B

A: 安息香酸

【0021】実施例1

粗テレフタル酸を水素化還元処理し、晶析する際に得られた分離母液(テレフタル酸460ppm、パラトルイル酸830ppm、安息香酸320ppm、その他450ppm、合計2060ppm)1kgを三角フラスコに取り、温度調節された油浴中に入れて、母液の温度が60℃になるように加熱した。このとき三角フラスコに入れた攪拌子により攪拌した。この母液中には少量の白色沈殿が見られた。この沈殿物は表1に示された溶解度から主にテレフタル酸の結晶であることが明らかである。この母液に所定量のテレフタル酸結晶を添加してから24%の苛性ソーダ水溶液を、pHが10以上になるまで少しずつ加え、白色沈殿が完全に溶解して透明な溶液となったことを確認した。次に6規定濃度の塩酸をpHが2以下になるまで添加したところ、母液には再び白色沈殿が析出した。このスラリー液を十分に温めたG3フィルターで素早く濾過した。濾液を高速クロマトグラフィーで分析した結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

母液1kgに対するTA投入量	TA	濾液中の有機物組成 ppm pTOL	BA	その他
投入せず	20	520	200	390
0.2g	20	330	200	380
1g	30	250	190	380
4g	20	60	80	350
8g	20	50	60	350

【0023】実施例2

実施例1において母液の温度を90℃に維持しながら、同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表3に示す。

【0024】

【表3】

母液1kgに対するTA投入量	TA	濾液中の有機物組成 ppm pTOL	BA	その他
投入せず	50	580	230	420
0.2g	40	380	240	430
1g	50	300	190	400
4g	40	100	120	380
8g	40	80	100	330

【0025】実施例3

実施例1において母液野温度を30℃に維持しながら、同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

母液1kgに対する	濾液中の有機物組成 ppm	TA	pTOL	BA	その他
-----------	---------------	----	------	----	-----

るTA投入量	TA	pTOL	BA	その他
投入せず	20	400	200	380
0.2g	10	230	180	380
1g	20	120	140	370
4g	20	30	60	330
8g	20	30	60	330

【0027】比較例1

所定量のテレフタル酸および24%苛性ソーダ水溶液を添加せずに、実施例1と同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表5に示す。

【表5】

母液1kgに対するTA投入量	TA	濾液中の有機物組成 ppm pTOL	BA	その他
投入せず	40	780	310	430

【0028】比較例2

所定量のテレフタル酸、24%苛性ソーダ水溶液及び6規定濃度の塩酸を添加せずに実施例1と同様の実験を行った。得られた濾液の分析結果を表6に示す。

【表6】

母液1kgに対するTA投入量	TA	濾液中の有機物組成 ppm pTOL	BA	その他
投入せず	70	800	310	430

【0029】以上の実施例より次のことが確認される。

(1) 一旦アルカリ性にしてから酸析させることによって、濾液中のテレフタル酸は溶解度より低い濃度となると共に、パラトルイル酸および安息香酸の濃度も著しく低下する。

(2) 予めテレフタル酸を添加した後に酸析を行うことにより、濾液中のパラトルイル酸の濃度が更に低下する。

30 但しテレフタル酸を一定量以上添加してもその低下量の変化が小さくなる。

(3) 少量のテレフタル酸投入では、濾液中の安息香酸濃度が変わらないが、投入量を多くするとその濃度が低下する。

(4) 酸析の処理温度が低いほど、濾液中の各有機酸の濃度が低下する。

(5) アルカリ添加せずに単に酸析のみの場合(比較例1)ではテレフタル酸濃度が低下するが、パラトルイル酸および安息香酸の濃度は酸も添加せずに単に濾過のみ場合(比較例2)と同程度である。

【0030】

【発明の効果】各実施例に示されるように、本発明の方法により酸析を行うことにより、高純度テレフタル酸を晶析する際に得られる分離母液中のテレフタル酸、パラトルイル酸および安息香酸の濃度が著しく低下する。これによりテレフタル酸製造装置から排出液中の有機酸濃度が低下し、活性汚泥装置の負荷が著しく低下する。また酸析により分離された沈殿物を液相酸化系に投入することによりテレフタル酸の収率が向上する。